

CLIPPEDIMAGE= JP356125434A
PAT-NO: JP356125434A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56125434 A
TITLE: SURFACE TREATMENT OF MOLDED ARTICLE

PUBN-DATE: October 1, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KATSUURA, KAKUJI
INAGAKI, KUNIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI CHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP55029565

APPL-DATE: March 8, 1980

INT-CL (IPC): C08J007/04; C03C017/30

US-CL-CURRENT: 427/489,522/113 ,522/172

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve coatability and adhesiveness of a molded article by forming small lumps of a silicon compd., by a method wherein a mixed gas of an alkylsilane and nitrogen is subjected to a plasma polymn. on the surface of the molded article.

CONSTITUTION: A mixed gas of an alkylsilane of the formula (wherein R₁ is hydrocarbon group; R₂, R₃, R₄ are each H, hydrocarbon group) such as tetramethylsilane and nitrogen in a ratio of 1:0.8~1:10 is subjected to a plasma polymn. on the surface of a film, a sheet or a fiber composed of an org. polymer such as a polyester, a polyamide or a polyolefin or glass, in order to firmly form small lumps (which are approximately a circle having a diameter of 0.05~0.5μ; and composed of a

silicon compd. contg. silicon, carbon, oxygen and nitrogen)
on the surface of
the molded article, whereby coatability and adhesiveness as
well as slip
characteristics are improved. For example, a polyethylene
terephthalate film
is useful as a magnetic film or a photographic base
material.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-125434

⑬ Int. Cl.³
C 08 J 7/04
C 03 C 17/30

識別記号
庁内整理番号
7415-4F
8017-4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 成型製品の表面処理法

⑯ 発明者 稲垣訓宏

浜松市鴨江一丁目37番7号

⑰ 特 願 昭55-29565

⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)3月8日

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑲ 発明者 勝浦嘉久次

⑳ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

浜松市蛸塚二丁目24番8号

明 細 書

1 発明の名称 成型製品の表面処理法

2 特許請求の範囲

(1) 成型製品表面上で一般式 $\begin{matrix} R_1 & \backslash & R_3 \\ & Si & \\ R_2 & / & R_4 \end{matrix}$ (式中、

R_1 は炭化水素基、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子または炭化水素基を示す)で表わされる化合物と窒素との混合ガスをプラズマ重合することにより、成型製品の表面上にケイ素化合物からなる小瘤を形成させることを特徴とする成型製品の表面処理法

(2) 成型製品として、有機重合体成型品を用いる特許請求の範囲第1項記載の表面処理法

(3) 成型製品として、ガラス成型品を用いる特許請求の範囲第1項記載の表面処理法

(4) 混合ガスがテトラアルキルシランと窒素の混合ガスである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の表面処理法

(5) 混合ガスがテトラメチルシランと窒素の混

合ガスである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の表面処理法

3 発明の詳細な説明

本発明は成型製品の表面処理法に関する。

エチレンやアセチレンなどのモノマーガスをプラズマ重合させることにより、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6などの有機重合体成型製品やガラス成型品の表面をポリマーコーティングして、これらの表面特性を改善することは知られている。そしてこのプラズマ重合により、表面に生成するポリマーの種類、形状はプラズマ重合条件、処理する成型製品の種類などにも影響されるが、大きくは、用いるモノマーガスの種類に依存する。

一方、有機重合体成型品は、その取扱い特性を改善するため、しばしば表面特性の変性を必要とする。例えばポリエステルフィルムなどの重合体フィルムの巻取りにおいては、ある程度の表面スリッパ性の改善が必要とされる。スリッパ性の改善には、従来から、ケイ素化合物例

えば二酸化ケイ素により重合体表面を被覆することが行なわれているが、従来の方法、例えばブレンド塗布、真空蒸着などの方法においては、基材の重合体フィルムの外観に変化を与えたり、被覆層と基材との結合が不充分であつたりして、不満足なものであつた。

基材重合体表面上に、化学的に強固に結合したケイ素化合物の小瘤を多数点在させることにより上記のような欠点がない良好な重合体フィルムを提供しようとする試みはなされているが（例えば、特公昭52-36544号）、いくつかの工程からなる複雑なものである。

本発明者等は、成型製品表面上に、ケイ素化合物の小瘤を化学結合により多数存在させる方法について鋭意検討した結果、プラズマ重合において特定のケイ素化合物モノマーと窒素との混合ガスを用いることにより、容易に上記目的を達成しうることを知り、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、成型製品表面上で一般式 $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} \backslash Si \begin{smallmatrix} R_3 \\ R_4 \end{smallmatrix} /$ （式中、 R_1 は炭化水素基、

化合物としては、テトラアルキルシラン、トリアルキルシラン、ジアルキルシラン、モノアルキルシラン、トリアルキルモノアールシラン等が挙げられる。炭化水素基の炭素数は通常1〜8程度である。テトラアルキルシランとしては、テトラメチルシラン、テトラエチルシランなどが挙げられる。

混合ガス中の一般式 $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} \backslash Si \begin{smallmatrix} R_3 \\ R_4 \end{smallmatrix} /$ で表わされる

化合物（以下、これを「アルキルシラン」と略称する）と窒素の比率は、前者：後者のモル比で1：0.8〜1：10の範囲が好ましく、この範囲でケイ素化合物の小瘤が強固に基材表面に結合した状態で点在した成型製品が容易に得られる。

次に、プラズマ重合の条件について説明する。重合温度にはとくに制限はないが、常温付近でよい。アルキルシランの分圧は、0.0001〜0.6 Torr、窒素ガスの分圧が0.0004〜0.9 Torr、全圧が0.001〜1 Torrである。アルキルシランお

R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子または炭化水素基を示す）で表わされる化合物と窒素との混合ガスをプラズマ重合することにより、成型製品の表面上にケイ素化合物からなる小瘤を形成させることを特徴とする成型製品の表面処理法に存する。

本発明方法をさらに詳細に説明するに、本発明方法において使用される基材の成型製品としては、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、ナイロン6のようなポリアミド類、ポリイミド類、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン類、ポリスチレンなどの有機重合体またはガラスからなるフィルム、シート、繊維などが挙げられる。

プラズマ重合させる際のモノマーガスとしては、一般式 $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} \backslash Si \begin{smallmatrix} R_3 \\ R_4 \end{smallmatrix} /$ （式中、 R_1 は炭化水素基、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子または炭化水素基を示す）で表わされる化合物と窒素との混合ガスが用いられるが、前示一般式で表わされる化

および窒素の流速は、装置の大きさとパワーの大きさに関係し、例えば、直径3.5 cm長さ40 cmの装置でラジオ波のパワー25ワットのものでは、アルキルシランの流速は0.01〜 $\frac{5.0}{(57P)}$ 分、窒素ガスの流速は0.05〜 $\frac{10.0}{(57P)}$ 分程度が選ばれる。

プラズマ重合の装置は、公知のものでよく、例えば内部電極方式では、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス Journal of Applied Polymer Science 第17巻885頁（1973）に記載された装置、無電極方式では、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス Journal of Applied Polymer Science 第15巻2277頁（1971）に記載された装置等が挙げられる。

しかしして重合物の生成速度は、1〜10mg/cm²・分程度とし、最終生成量は表面の厚みにして500〜10000Åとすることが好ましい。

このようにして得られる成型製品は、X線光電子分光法および電子顕微鏡による分析結果から、ケイ素、炭素、酸素及び窒素を含むケイ素化合物からなるはゞ円形の小瘤が表面に点在したものであり、小瘤の直径は、約0.05μ乃至

に記載されたものに準じた。

重合条件は次の通りであつた。

装置の大きさ：直径3.5cm 長さ40cm

ラジオ波のパワー：20ワット

モノマーガス組成：テトラメチルシランと窒素のモル比1：1
圧 力：全圧 3.0×10^{-2} Torr (テトラメチルシ
ランと窒素の分圧、それぞれ 1.5×10^{-2}
Torr)

モノマーガス流速：0.264 cm³(STP)/分 (テトラメチルシ
ランと窒素の分圧、それぞれ
0.132 cm³(STP)/分)

重合物生成速度： 1.5×10^{-3} mg/cm²・分

重 合 時 間：30分

得られたガラス板は、電子顕微鏡観察(45°
の角度での陰影の観察を含む)により、表面に
小瘤を有していることが判明した。走査型電子
顕微鏡写真(Auスパッタリング)は第1図の通
りであり、約0.05~0.5μmの円形の小瘤が点
在していることが判る(倍率 $\frac{50000}{5000}$ 倍)。X線

0.5μmの直径を有している。そして、小瘤の結
合強度は、セロテープ剝離しても、そのまゝ保
たれ、実用的な用途における使用を可能とする。

本発明の表面処理をポリエチレンなどのポリ
オレフィン成型品に施すと、表面エネルギーが
向上するが、これは塗装性、接着性が改善され
たことを示す。また滑り性も良好なものとなる。
さらに、本発明の表面処理により、表面のくも
り、透明性または色に認めうる程の変化を与え
ない。

本発明方法により得られる成型製品は、フィ
ルムおよび繊維などの用途で、有用である。た
とえばポリエチレンテレフタレートフィルムは
磁気テープまたは写真用ベースとして有用であ
る。

以下、本発明方法を実施例によつて説明する。
実施例1

ガラス平板を基材として、これに、テトラメ
チルシランと窒素の混合ガスで、プラズマ重合
を行なつた。重合装置は、^{ジャーナル オブ アプライド}Journal of Applied

光電子分光法による分析の結果、小瘤は、ケイ
素、炭素、酸素、窒素を含むケイ素化合物であ
ることが判明した。^{フィジカル ケミストリー}「Physical Chemistry
^{アドヒジョン デー・エンゲル カール}Adhesion」D.H. Kaelble 著、^{ワイリー インターサイエンス}Wiley Interscience

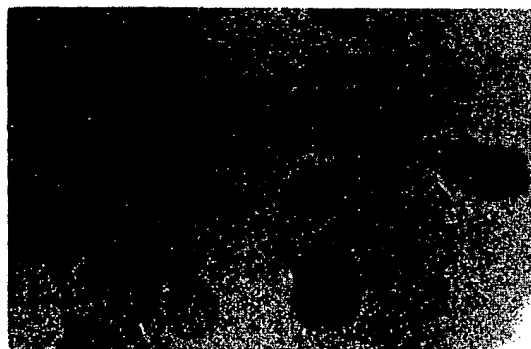
発行に記載の方法で表面エネルギーを測定した
ところ、 31.8 dyne/cm であつた。また、この成
型品をセロテープ剝離試験をしたのち、再度電
子顕微鏡により観察したが、小瘤は保持されて
いた。

なお、プラズマ重合処理前に比べ、ガラス板
には、表面のくもりは認められず、透明性に変
化はなかつた。

4 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1に従つて製造したケイ素
化合物からなる小瘤を有するガラス板表面の電
子顕微鏡写真である。

第1図



特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名